

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/026786 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C03C 17/34,  
H05B 3/74, C04B 41/45, C23C 16/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010221

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. September 2003 (13.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 42 848.4 14. September 2002 (14.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, PG, SG, TZ, UG,  
US, ZA): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10,  
55122 Mainz (DE).(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW,  
MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TR, TT, TZ, UG,  
VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as  
SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122  
Mainz (DE).(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC,  
LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN,SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-  
STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLE, Christoph  
[DE/DE]; Clusgasse 3, 37581 Bad Gandersheim (DE). BE-  
WIG, Lars [DE/DE]; Auf der Kapelle 15, 37581 Bad Gan-  
dersheim (DE). KOPPE, Frank [DE/DE]; Moritzstrasse  
42a, 37581 Bad Gandersheim (DE). KÜPPER, Thomas  
[DE/DE]; Neue Strasse 4, 37581 Bad Gandersheim (DE).  
GEISLER, Stefan [DE/DE]; An der Bröckeln 8, 37154  
Northeim (DE). BAUER, Stefan [DE/DE]; Georg-Elser-  
Strasse 13, 55232 Alzey (DE). DZICK, Jürgen [DE/DE];  
Kuher-Weg 11, 55268 Nieder-Olm (DE). KLIPPE, Lutz  
[DE/DE]; Gabelsbornstrasse 48, 65187 Wiesbaden (DE).  
HENN, Christian [DE/DE]; Salierstrasse 7, 55545 Bad  
Kreuznach (DE).(74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach, Kramer & Part-  
ner GbR, Alexandra Str. 5, 65187 Wiesbaden (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROTECTIVE LAYER, METHOD AND ARRANGEMENT FOR THE PRODUCTION OF PROTECTIVE LAYERS

(54) Bezeichnung: SCHUTZSCHICHT SOWIE VERFAHREN UND ANORDNUNG ZUR HERSTELLUNG VON SCHUTZ-  
SCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to a scratch-resistant and thermally stable protective layer, especially a scratch-resistant layer for ceramic hobs, and to a method and a device for the production of said protective layers. Said protective layer contains at least one hard material layer which comprises a functional layer made of a metal oxide and/or metal nitride and/or metal carbide and/or metal oxynitride and/or metal carbonitride and/or metal oxycarbonitride, preferably yttrium zircon oxide. The functional layer is interrupted by very thin intermediate layers which are preferably made of silicon oxide, silicon nitride or titane aluminium oxide, such that the functional layer has a narrow column structure which has a progressively morphologically tight column structure and is essentially perpendicular in relation to the surface of the body. Said layers can be produced in an economical manner, especially by means of using the magnetron sputtering method and a corresponding arrangement, wherein the expansion tendency of the column structure is reduced by specific interruptions of the form of the functional layers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine kratzfeste und temperaturstabile Schutzschicht, insbesondere eine Kratzschutzschicht für Kochfelder, sowie Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung dieser Schutzschichten. Die Schutzschicht enthält mindestens eine Hartstoffschicht, die eine Funktionsschicht aus einem Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid, vorzugsweise aus Yttrium-Zirkonoxid umfasst, wobei die Funktionsschicht durch sehr dünne Zwischenschichten, vorzugsweise aus Siliziumoxid, Siliziumnitrid oder Titanaluminium-Oxid unterbrochen wird, so dass die Funktionsschicht eine morphologisch dichte, im wesentlichen senkrecht zur Körperoberfläche aufwachsende dichte Kolumnenstruktur aufweist. Die wirtschaftliche Herstellung derartiger Schichten gelingt insbesondere mit einem Magnetronsputterverfahren und einer entsprechenden Anordnung, wobei durch gezielte Unterbrechung des Aufwachsens der Funktionsschichten die Tendenz der Kolumnenstrukturen zur Verbreiterung verringert wird.

WO 04/026786 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Schutzschicht sowie Verfahren und Anordnung zur Herstellung von Schutzschichten

### 5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Schutzschicht, insbesondere auf eine Hartstoffschicht mit hoher Kratzfestigkeit und Temperaturbeständigkeit, sowie ein  
10 Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Schutzschichten.

Die Erfindung bezieht sich im speziellen auf eine Schutzschicht für Glaskeramikplatten sowie ein Verfahren und  
15 eine Anordnung zu deren Beschichtung, die vorzugsweise als Kochflächen in Kochfeldern dienen und auf zumindest einer Seite eine Schutzschicht mit einer gegenüber der unbeschichteten Glaskeramik erhöhten Kratzfestigkeit besitzen.

20 Moderne Kochfelder besitzen eine Glaskeramikplatte als Kochfläche, wobei die Glaskeramikplatte typischerweise plan ist, aber auch zwei oder dreidimensional verformt sein kann. Es sind sowohl Glaskeramikplatten druckschriftlich bekannt  
25 bzw. auf dem Markt, die undekoriert oder mit temperaturstabilen Farben, z.B. keramischen Farben, dekoriert sind. Die Kochfläche weist einzelne Kochzonen auf, die induktiv, mit elektrisch betriebenen Strahlungsheizkörpern, mit Gasstrahlungsheizelementen oder mit einem alternativen  
30 Heizsystemen (z.B. DHS von SCHOTT) beheizt werden.

Glaskeramikplatten haben typischerweise eine Mohshärte mit einem Härtegrad von 5 - 6, der vergleichbar dem von Stahl ist, aus dem typischerweise das Kochgeschirr hergestellt wird. Der alltägliche Gebrauch, d.h. Abstellen bzw.

- 5 Verschieben des Kochgeschirres sowie Reinigen der Kochflächen mit abrasiven Reinigungsmitteln und Schwämmen bzw. einem Schaber, stellt eine hohe mechanische Belastung des Kochfeldes dar, die dazu führen kann, Gebrauchsspuren auf dem Kochfeld hervorzurufen.

10

Hinzu kommt, dass die Kochfläche in kaltem Zustand häufig als zusätzliche Abstellfläche Verwendung findet. Gerade hier besteht ein erhöhtes Risiko der Ausbildung von Oberflächenschädigungen beispielsweise durch rauhe Böden

15

keramischer Gegenstände. Alle entstehenden Oberflächenschädigungen führen im Laufe der Zeit zur Ausbildung einer Verkratzung der Oberfläche, die in Abhängigkeit von der gewählten Beleuchtung mehr oder weniger stark für den Beobachter auffällig wird. Hinzu kommt, dass

20

Schädigungen der Oberfläche Ansatzpunkte für Verschmutzungen bieten. Die leichte Reinigbarkeit der Oberfläche wird eingeschränkt, da die Abreinigung von Verschmutzungen aus diesen Schädigungen deutlich erschwert ist. Dieser Effekt ist unabhängig davon, ob das Kochfeld transparent, farbig oder

25

transluzent ist.

Die Glaskeramikplatten der früheren Generation besaßen eine orangenhautähnliche typische Oberflächenstruktur. Obwohl auch diese Platten durch oben beschriebene Vorgänge verkratzt

30

wurden, boten sie aufgrund der zusätzlichen Oberflächenstruktur eine relativ geringe Kratzerauffälligkeit. Die Oberflächen der Glaskeramikplatten sind jedoch im Laufe der Zeit glatter und glänzender

geworden, was aus den vorgenannten Gründen zu einer verstärkten Kratzerauffälligkeit führt.

Die EP 0 716 270 B1 beschreibt eine Kochfläche aus  
5 Glaskeramik, auf deren Oberseite ein Dekor vorgesehen ist, die zum Vermeiden von Kratz- bzw. Gebrauchsspuren eine Schutzschicht in Form von Emailflüssen oder einer Silikatbeschichtung mit einer gegenüber der Glaskeramik erhöhten Kratzfestigkeit besitzt, wobei diese Schutzschicht  
10 die Glaskeramikkochfläche geschlossen bzw. möglichst geschlossen bedeckt, und auf diese Schutzschicht oder direkt auf die Glaskeramikoberfläche ein Dekor aufgedruckt ist. Bevorzugt ist die Schutzschicht aus einem dunklen Material ausgebildet. Durch diese Schutzschicht wird zwar die  
15 mechanische Belastbarkeit der Glaskeramikkochflächen grundsätzlich erhöht, so dass im Gebrauch der Kochfläche eine verminderte Kratzerauffälligkeit gegenüber einer ungeschützten Kochfläche auftritt, jedoch bieten die allein in der EP Schrift offenbarten Emailflüsse- bzw.  
20 Silikatschutzschichten noch keinen optimalen mechanischen Langzeitschutz. Nachteilig ist nämlich, dass die Schutzschicht selbst ein Dekor darstellt, das mittels Siebdruck aufgebracht wird. Diese Dekorfarben basieren in der Regel auf den gleichen Flüssen wie die zur optischen  
25 Gestaltung verwendeten Dekorfarben. Hinsichtlich Abrieb unterliegen sie damit gleichen Restriktionen. Die minimale Abmessung derartiger Dekore liegt in der Größenordnung von 0,5 mm, was auf jeden Fall optisch auffällig ist und somit designerisch störend ist, insbesondere wenn Gläser oder  
30 Glaskeramiken mit glatten Oberflächen gewünscht sind.

Ferner lassen die Ausführungen keinerlei Rückschluss darauf zu, inwieweit die vorgestellte Lösung mit den verwendeten

Heizersystemen kompatibel ist. Gerade die Verwendung von bevorzugt dunklen Materialien als Schutzschicht für Glaskeramiken mit hoher IR-Transparenz und für Strahlungsheizkörper wird zu einer Beschränkung der gewollten IR-Transparenz und damit zu Einbußen hinsichtlich der Ankochperformance führen.

In der DE 100 00 663 A1 wird ein Verfahren und die zugehörige Vorrichtung beschrieben, mit denen ein optisch transparenter Körper mit einer Kratzschutzschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ganzflächig mittels eines modifizierten PICVD Verfahrens versehen wird, derart, dass sich eine Hartstoffschicht ausbildet, da es sich gezeigt hat, dass mit den bekannten Verfahren keine ausreichend harte, dichte, kratzfeste sowie temperaturbeständige Schicht, insbesondere aus Aluminiumoxid, zu erzeugen ist. Nachteilig ist der große Verfahrensaufwand, insbesondere wenn großflächige Beschichtungen homogen aufgebracht werden müssen. Bisher sind Inhomogenitäten nicht vermeidbar, was zudem das optische Erscheinungsbild nachhaltig stört.

Ferner beschreibt WO 96/31995 eine induktiv beheizte Glas- oder Glaskeramikkochfläche mit integrierten Spulen, auf der eine Hartstoffschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels der Technik des Plasmasprühens in einer Schichtdicke zwischen 50 bis 200  $\mu\text{m}$  aufgebracht ist. Nachteilig ist hierbei, dass derart dicke Schichten sehr rau sind und damit die Gebrauchseigenschaften, wie Topfabrieb, Handabrieb sowie das Reinigungsverhalten nachteilig beeinflusst werden. Weiterhin ändert sich das Erscheinungsbild der Kochflächen mit einer solchen Schicht gänzlich. Die Oberfläche erscheint matt und grau.

Durch die DE 42 01 914 A1 (= US 5,594,231) ist es ferner bekannt, Abtastfenster aus Glas oder Glaskeramik von in Kassen von Supermärkten und anderen Verbrauchermärkten installierten Abtastsystemen zum Erfassen von auf den

5 Warenverpackungen aufgebrachten Strichcodes, oberseitig mit einer lichtdurchlässigen Hartmaterial-Schicht, auf der wiederum eine lichtdurchlässige gleitfähige Beschichtung aufgebracht ist, zu versehen, um dieses Abtastfenster verschleißfester zu machen. Als Materialien für die

10 Hartstoffschicht werden u.a. Metalloxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  genannt. Als besonders geeignet wird amorph abgeschiedenes Aluminiumoxid genannt. Gerade die amorphe Abscheidung des Metalloxides begünstigt hier die gewünschten besseren Härte- und Gleiteigenschaften der Schutzschicht. Die hier beschriebenen Hartstoffschichten sind für Anwendungen im

15 Raumtemperaturbereich geeignet, verändern jedoch ihre Eigenschaften bei hohen Temperaturen, wie sie beispielsweise bei Kochflächen üblich sind, was sie für Verwendung bei hohen Temperaturen ungeeignet macht. Eine Schutzschicht für

20 Kochflächen erfordert Materialien, die bis zu  $800^\circ\text{C}$  temperaturbeständig sind und die die hohen zwischen der Glaskeramik und Schutzschicht auftretenden thermo-mechanischen Spannungen auszuhalten vermögen.

25 Durch die DE 201 06 167 U1 ist ein Kochfeld mit einer Glaskeramikplatte als Kochfläche bekannt geworden, die mit einer transparenten Kratzschutzschicht versehen ist, die u.a. durch eine Hartstoffschicht gebildet werden kann. Als Materialien für diese transparente Schicht werden u.a.

30 Metalloxide wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Yttriumoxid, Zinnoxid, Indiumoxid und Kombinationen daraus genannt. Das Abscheiden der Materialien kann nach dieser Schrift z.B.

durch die SOL GEL-Technik, die CVD-Verfahren, insbesondere durch das PICVD Verfahren und durch Sputtern erfolgen.

Mit den bekannten Verfahren zur Herstellung von

5 Hartstoffschichten wie sie beispielsweise in den o.g. Schriften DE 42 01 914 A1 und DE 201 06 167 U1 beschrieben sind, werden die Schichten typischerweise amorph oder in teilkristalliner Struktur abgeschieden. Derartige Schichten können bei längerem Gebrauch in den Heißbereichen bzw. im

10 Fall maximaler thermischer Belastung nachteilige Veränderungen erfahren. So können sich in diesen Bereichen die Schichten durch thermisch induzierte Kompaktierung verfärben bzw. durch Kristallisation eintrüben, mit der Folge, dass die Heißbereiche optisch auffällig werden. Ferner  
15 kann es zu einer Aufrauung im Bereich von 1 bis 1000 nm kommen. Die Aufrauung selbst kann bereits eine optische Auffälligkeit bewirken, wobei die entstehenden Vertiefungen zusätzlich zu einer erschwerten Reinigung führen. Die Kristallisationsproblematik in den Heißbereichen verschärft  
20 ein mechanisches Versagen der Kratzschuttschicht. Bei der Kristallisation ändert sich der Aufbau der Schicht, so dass Risse in der Schicht entstehen. Durch den Verlust des lateralen Zusammenhalts bietet die Schicht keinen besonderen Kratzschutz mehr.

25

Um beispielsweise Zirkonoxid eine höhere

Temperaturbeständigkeit zu verleihen, ist es bekannt (G.Wehl et al., Proc. CVD-VII, 536 (1979)) diesem sogenannte Stabilisatoren aus Yttriumoxid, Magnesiumoxid oder

30 Calciumoxid zuzufügen. Jedoch hat eine solche Schicht, hergestellt mit den bekannten Verfahren, eine geringe Dichte, so dass eine solche Schicht porös ist.



Das in der US 4 920 014 beschriebene Verfahren zur Herstellung einer solchen Schicht aus stabilisierten Zirkonoxid versucht dieses Problem dadurch zu lösen, das mittels des CVD Verfahrens und genau eingestellter  
5 Verfahrensparameter wie Temperatur des Substrates, Zeitpunkt und Dauer der Zuführung der Reaktionssubstanzen etc. die Schicht so abgeschieden wird, dass sie nur noch eine oder zwei parallel zur Substratoberfläche orientierte Kristallebenen aufweist. Abgesehen von einem sehr hohen  
10 Verfahrensaufwand, weisen derart kristalline Schichten noch immer eine raue Oberfläche auf.

Aus dem Anwendungsbereich der Turbinentechnik ist es bekannt, dass säulenförmig gewachsene Schichten eine besonders hohe  
15 Widerstandsfähigkeit gegenüber schnellen thermischen Wechsellasten besitzen. So beschreibt die US 4 321 311 die Verwendung einer kolumnar gewachsenen keramischen Schicht als thermischen Schutz für metallische Komponenten des Turbinenbaus. Die hierin beschriebenen Schichten haben jedoch  
20 aufgrund ihrer groben kristallinen Strukturen eine große Rauigkeit bzw. Porosität.

Raue und poröse Oberflächen verschmutzen schnell und sind schwer zu reinigen. Sie sind außerdem optisch nicht klar  
25 transparent, sondern stark streuend und für Anwendungen mit optisch ansprechenden Oberflächen nicht geeignet.

Bei anderen optisch transparenten Körpern aus Glas oder Glaskeramik, die hohen Einsatztemperaturen ausgesetzt sind,  
30 z.B. Kaminsichtscheiben, Backofenscheiben für Pyrolyseherde etc., sind die Kratzschutzprobleme ähnlich gelagert wie bei Kochflächen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Schutzschicht eines Körpers mit industriell gängigen, ökonomisch vorteilhaften Beschichtungsprozessen derart auszubilden, dass sie kratz- und verschleißfest ist, bei thermischen Belastungen strukturstabil bleibt und sich optisch nicht verändert sowie eine dauerhaft glatte und optisch ansprechende Oberfläche aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einer Schutzschicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 24, einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 25 bis 41 und einer Anordnung gemäß den Ansprüchen 42 bis 49.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht eines Körpers weist mindestens eine Hartstoffschicht, umfassend ein Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid auf, wobei mindestens eine dieser Hartstoffschichten durch mindestens eine, von der Hartstoffschicht verschiedene Zwischenschicht aus Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid unterbrochen wird. Die Hartstoffschichten bilden einen grundlegenden Baustein für die Funktion und die Eigenschaften der Schutzschicht und werden im weiteren als Funktionsschichten bezeichnet.

Die die Funktionsschichten unterbrechenden Zwischenschichten sind im Verhältnis zu den Funktionsschichten sehr dünne Schichten. Die Zwischenschichten unterbrechen die Morphologie der Funktionsschicht. Durch geeignete Wahl des Materials, der Dicke und der Abstände der Zwischenschichten ist es möglich, die Morphologie der Funktionsschicht so zu beeinflussen, dass

die Funktionsschicht in sehr dichten, schmalen Säulen senkrecht zur Substratoberfläche aufwächst.

Wählt man die Verfahrensparameter so, dass die  
5 Funktionsschichten in kristalliner Struktur aufwachsen, können die positiven Eigenschaften der Schicht z.B. Härte, Temperaturbeständigkeit und hohe Kratzfestigkeit, noch verstärkt werden.

10 Als kristallin bezeichnet man generell den Zustand von Festkörpern mit Anordnung ihrer Teilchen in einem dreidimensionalen Raumgitter bei ausgeprägter Fernordnung. Der kristalline Körper, hier die Funktionsschicht, kann dabei aus vielen kleinen, unregelmäßig gelagerten Kristalliten  
15 bestehen oder die Gitterstruktur kann sich durch die ganze Schicht fortsetzen. Die sich bei der Funktionsschicht mit unterbrechenden Zwischenschichten ausbildenden kristallinen Kolumnen sind dicht nebeneinander liegende Säulenstrukturen, die sich überwiegend senkrecht zum Substrat ausbilden. Die  
20 Kristalle weisen vorrangig Orientierungen auf, die bei kolumnaren Wachstum nur noch geringe Tendenzen zur Verbreiterung zeigen.

Typische Schichtdicken für Kratzschuttschichten liegen im  
25 Bereich von 100 bis 20000 nm, typische Beschichtungen für Glas und Glaskeramik in Bereich bis 5000 nm. Hier sind zum Beispiel Zwischenschichten mit einer Dicke von weniger als 10 nm, vorzugsweise von 1 bis 5 nm, die die Funktionsschichten in Abständen von 30 bis 500 nm, vorzugsweise von 50 bis 250  
30 nm unterbrechen, besonders wirkungsvoll zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften wie

Kratz- und Verschleißfestigkeit, Strukturstabilität bei thermischen Belastungen sowie sich optisch nicht verändernde, dauerhaft glatte, optisch ansprechende Oberflächen.

- 5 Weiterhin ist es zur Erzielung o.g. Eigenschaften, aber hauptsächlich unter verfahrenstechnischen Aspekten vorteilhaft, die Funktionsschichten in gleichmäßigen Abständen mit Zwischenschichten zu unterbrechen.
- 10 Um eine möglichst geringe Porosität der Schutzschicht und damit auch eine möglichst geringe, reinigungsfreundliche Rauheit ihrer Oberfläche zu erzielen, sind die Funktionsschicht und die sie unterbrechenden Zwischenschichten vorzugsweise so ausgebildet, dass die
- 15 laterale Ausdehnung der Kolumnen kleiner als  $1\text{ }\mu\text{m}$  ist. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung ist die laterale Ausdehnung der Kolumnen kleiner als  $200\text{ nm}$ . Die dicht gepackten Säulenstrukturen ermöglichen es außerdem, eine weitgehend unbehinderte optische Transmission zu erreichen
- 20 und störende Effekte durch Lichtstreuung zu vermeiden.
- Als besonders geeignet für transparente erfindungsgemäße Schutzschichten erweisen sich dabei Funktionsschichten aus Siliziumnitrid oder Metalloxiden in Kristallphasen.
- 25 Es wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Funktionsschichten aus Metalloxiden, insbesondere aus Zirkonoxid mit einer stabilisierende Komponente aus  $0,5$  bis  $50\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , vorzugsweise  $1$  bis  $10\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  und besonders bevorzugt  $1,0$
- 30 bis  $7,5\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , mit Zwischenschichten aus Siliziumoxid, vor allem für transparente, optisch besonders ansprechende und in hohem Maße temperaturstabile (bis max.  $800^\circ\text{ C}$ ) Schutzschichten geeignet sind.

Insbesondere zur Vermeidung von Veränderungen des optischen Erscheinungsbildes von Funktionsschichten aus stabilisiertem Zirkonoxid durch die Zwischenschichten werden

- 5 Zwischenschichten aus Zirkonnitrid verwendet. Durch einen Temperaturnachbehandlungsschritt kann das Zirkonnitrid in Zirkonoxid umgewandelt werden. Damit hat die Zwischenschicht den gleichen Brechungsindex wie die Funktionsschicht und ist unabhängig von ihrer Dicke optisch nicht wirksam. Ein
- 10 weiterer Vorteil ist, dass bei der reaktiven Abscheidung der Schichten lediglich ein Reaktivgaswechsel erfolgen muss.

Analog zu dieser Vorgehensweise kann Zirkon auch durch andere Metalle ersetzt werden.

15

Verwendet man Zwischenschichten aus Titan-Aluminium-Oxid, kann deren Brechungsindex  $n$  im Bereich von  $1,55 \leq n \leq 2,50$  über die Einstellung des Mengenverhältnisses von Titan zu Aluminium eingestellt und gegebenenfalls an den einer

20

Funktionsschicht angepasst werden.

Derartige Zwischenschichten bieten die Möglichkeit, die Schichtdicke der Zwischenschichten zu variieren, da sie bezogen auf die Funktionsschicht keinen Einfluss auf die

25

optische Erscheinung haben.

Zudem bieten die Zwischenschichten in engen Grenzen die Möglichkeit, dass optische Erscheinungsbild gezielt zu beeinflussen. Dazu können Zwischenschichten gewählt werden,

30

die einen von der Funktionsschicht abweichenden

Brechungsindex aufweisen und deren Dicke so gewählt ist, dass diese optisch aktiv werden können. Durch Variation der Abstände sind weitere Effekte erreichbar.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Schutzschichten noch weitere Hartstoffschichten, insbesondere transparente Hartstoffschichten aufweisen.

5

Hartstoffschichten aus Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid haben in Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen unterschiedlichste Schichtmorphologien und Eigenschaften. Zur Erzielung einer guten Temperaturbeständigkeit wird ein möglichst kristallines Aufwachsen der Schicht angestrebt. Durch die Unterbrechung mit sehr dünnen Zwischenschichten, vorzugsweise geringer als 10 nm, in Abständen von 30 bis 500 nm, vorzugsweise von 50 bis 250 nm wird ein dichtes kolumnares, vorzugsweise dichtes kolumnares kristallines Aufwachsen der Funktionsschichten in engen Säulenstrukturen ermöglicht, wobei die Säulen nur noch geringe Tendenzen zur Verbreiterung zeigen, vorzugsweise im Mittel nur noch eine laterale Ausdehnung von weniger als 200 nm besitzen. Dadurch erhalten diese Hartstoffschichten eine dichte, glatte und optisch ansprechende Oberfläche und sind strukturstabil bei mechanischen und thermischen Belastungen.

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Schutzschichten sind zur Beschichtung unterschiedlichster Körper, die vor allem eine hohe Kratzfestigkeit und Temperaturbeständigkeit aufweisen müssen, geeignet. Weiterhin ermöglichen sie ein ansprechendes optisches Erscheinungsbild und je nach Schichtmaterial auch Transparenz. Sie sind besonders geeignet als Schutzschichten für Glas, Glaskeramik oder Körper aus anderen nichtmetallischen kristallinen Materialien, aber darauf nicht beschränkt.

So können beispielsweise Zwischenschichten so gewählt werden, dass sie in optischen Schichtsystemen optisch nicht wirksam sind und die strukturellen, mechanischen und thermischen Eigenschaften von optischen Schichtsystemen verbessern.

5

Besonders vorteilhaft eignet sich die Schutzschicht für die Beschichtung von Glaskeramikkochflächen. Hier stehen Anforderungen von hoher Kratzfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und einem optisch ansprechenden Erscheinungsbild im Vordergrund, welche mit der erfindungsgemäßen Beschichtung erfüllbar sind.

10

Bei transparenten Schutzschichten können die Glaskeramikkochflächen oder andere zu beschichtende Körper unterhalb oder innerhalb der Schutzschicht zusätzlich dekoriert sein. Bei nicht transparenten und transparenten Schutzschichten können die Glaskeramikkochflächen auch oberhalb der Schutzschicht zusätzlich dekoriert sein.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Beschichten eines Körpers mit einer erfindungsgemäßen Schutzschicht umfasst im wesentlichen das Bereitstellen des Körpers und der Schichtstoffe in einem Vakuumsystem und das Beschichten des Körpers mittels eines reaktiven physikalischen Aufdampfprozesses, wobei Schichtstoffe in atomaren Abmessungen erzeugt werden und als Funktionsschicht in kolumnaren Strukturen, im wesentlichen senkrecht zur Körperoberfläche auf dem Körper aufwachsen. Das Aufwachsen einer Funktionsschicht wird dabei zumindest einmal unterbrochen, indem eine sehr dünne Zwischenschicht abgeschieden wird, die unbeeinflusst von der bereits gewachsenen Funktionsschicht eine andere Morphologie als diese aufweist, so dass die Tendenz der Verbreiterung von

20

25

30

kolumnaren Strukturen in der Funktionsschicht unterbrochen wird.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zum Beschichten  
5 eines Körpers aus Glas, Glaskeramik oder einem anderen  
nichtmetallischen kristallinen Material, vorzugsweise zum  
Beschichten einer Kochfläche, mit einer erfindungsgemäßen  
Schutzschicht umfasst im wesentlichen das Überführen des  
Körpers in ein Vakuumsystem zu Beschichtung unmittelbar nach  
10 seiner Herstellung und das Bereitstellen der Schichtstoffe  
sowie das Beschichten des Körpers mittels eines reaktiven  
physikalischen Aufdampfprozesses, wobei Schichtstoffe in  
atomaren Abmessungen erzeugt werden und als Funktionsschicht  
in kolumnaren Strukturen, im wesentlichen senkrecht zur  
15 Körperoberfläche auf dem Körper aufwachsen. Das Aufwachsen  
einer Funktionsschicht wird dabei zumindest einmal  
unterbrochen, indem eine sehr dünne Zwischenschicht  
abgeschieden wird, die unbeeinflusst von der bereits  
gewachsenen Funktionsschicht eine andere Morphologie als  
20 diese aufweist, so dass die Tendenz der Verbreiterung von  
kolumnaren Strukturen in der Funktionsschicht unterbrochen  
wird.

Zur Erzeugung kristalliner, kolumnenartiger  
25 Schichtmorphologien eignen sich besonders physikalische  
Aufdampfprozesse mit hohen Energieeinträgen und  
Prozesstemperaturen wie beispielsweise Sputterverfahren.

Jedoch sind nicht alle Sputterverfahren hinsichtlich ihrer  
30 Wirtschaftlichkeit für industrielle Beschichtungen geeignet.  
Unter diesem Aspekt eignen sich insbesondere  
Magnetronverfahren für die erfindungsgemäßen Beschichtungen.



Magnetron-Sputtersysteme ermöglichen hohe Beschichtungsraten im niedrigen Druckbereich bei relativ geringer Substraterwärmung und sind in den Prozessparametern gut steuerbar.

5

Für industrielle Fertigungen von Schichten eignen sich ebenfalls Aufdampfverfahren mit Elektronenstrahlverdampfern, da auch hier gute Beschichtungsraten erzielbar sind und die Prozessparameter gut beherrschbar sind. Allerdings ist für  
10 erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren hier zusätzlich ein unterstützender Beschuss mit Ionen erforderlich, um die benötigten hohen Energieeinträge zu erhalten. Die Energie der Ionen des unterstützenden Ionenstrahls liegt zwischen 1 bis 2500 eV, bevorzugt zwischen 1 bis 800 eV, und besonders  
15 bevorzugt zwischen 20 bis 450 eV.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Ionenquelle gleichzeitig zur Reinigung und Aktivierung des Substrates verwendet werden kann.

20

Zum Beschichten eines Körpers mit transparenten Schutzschichten eignen sich besonders Metalloxide. Die Schichtausgangsstoffe liegen dann in fester Form als metallische Komponenten oder als Metalloxide vor.

25

Dabei kann es vorteilhaft sein, mindestens ein zusätzliches Gas, beispielsweise Stickstoff, zur Optimierung der Abtragsrate bei der Erzeugung der Schichtstoffe bzw. zur Optimierung des Ionisationsgrads des Reaktivgases und/oder  
30 Sauerstoff zur Optimierung der Oxidation der Schicht in das Vakuumsystem einzuspeisen.

Zusätzlich können oxidische Schichten, die verfahrensbedingt nicht vollständig oxidiert hergestellt wurden und deshalb eine gestörte Kristallstruktur aufweisen, durch eine nachträgliche thermische Behandlung in oxidierender

5 Atmosphäre aufoxidiert und damit ausgeheilt werden. Die Temperaturbehandlung kann in einem Rezipienten erfolgen, in dem der beschichtete Körper auf Temperaturen bis 800°C, bevorzugt auf 400°C bis 700°C erwärmt werden kann.

10 Zusätzlich kann in den Rezipienten Sauerstoff eingelassen werden. Bevorzugt liegen die Sauerstoffpartialdrücke, die eingestellt werden, zwischen  $10^{-2}$  und 1000 mbar. Die Dauer der Temperaturbehandlung sollte zwischen 1 Minute und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 10 bis 60 Minuten liegen.

15 In Abhängigkeit vom Zeitpunkt in der gesamten Produktionskette kann es erforderlich sein, die zu beschichtenden Körper vor der Beschichtung einer Reinigung zu unterziehen. Eine Reinigung wird dann nicht notwendig erfolgen, wenn die Beschichtung unmittelbar an den letzten

20 Heißschritt in der Herstellung eines Glas- bzw. Glaskeramikkörpers anschließt, da zu diesem Punkt sauberste Oberflächen vorliegen.

Die Reinigung der zu beschichtenden Gegenstände kann durch

25 Verwendung mindestens eines geeigneten Reinigungsbades mit abschließender Trocknung erfolgen, um Verschmutzungen von der zu beschichtenden Oberfläche zu entfernen. In Abhängigkeit von den auftretenden Verschmutzungen kann es erforderlich sein, mehr als ein Reinigungsbad einzusetzen und zusätzliche

30 Reinigungseffekte durch eine Beheizung und/oder Ultraschallanregung anzuwenden.

Es besteht weiterhin die Möglichkeit, die Reinigung in einer Vakuumkammer durch eine Plasmabehandlung mit Ionen (mögliche Ausführungsformen sind z.B. Beschuss des Substrats mit Ionen aus einer Ionenquelle, „Baden“ der Probe im Plasma einer Glimmentladung), deren Energie vorzugsweise im Bereich von 1 bis 2500 eV, bevorzugt von 50 bis 1600 eV, und besonders bevorzugt von 100 bis 500 eV liegt, durchzuführen. Dadurch wird eine besonders intensive Reinigung der Oberfläche von Fremdatomen und Adsorbaten erreicht. Sinnvolle Reinigungszeiten liegen zwischen einigen Sekunden bis zu einigen Minuten.

Außerdem ist es vorteilhaft, die Oberfläche des zu beschichtenden Körpers zu aktivieren. Die Aktivierung kann ebenfalls in einer Vakuumkammer durch eine Plasmabehandlung der Oberfläche, wie vor beschrieben, erfolgen. Die Reinigung und Aktivierung können dann gegebenenfalls in einem Prozessschritt erfolgen.

Vor Beginn und während der Beschichtung kann der zu beschichtende Körper in der Vakuumkammer auf die Prozesstemperatur erwärmt werden. Dazu sind in den Vakuumkammern geeignete Heizelemente installiert. Die Körpertemperatur kann zu Prozessbeginn zwischen Raumtemperatur und 800 °C gewählt werden, bevorzugt zwischen 50°C und 550°C, besonders bevorzugt zwischen 100°C und 350°C.

Weiterhin kann es erwünscht sein, eine besonders hohe Oberflächengüte des beschichteten Körpers zu erzielen. Dazu kann in einem oder mehreren Polierschritten, die dazu geeignet sind, die geringe verbleibende Oberflächenrauigkeit bis zu einem  $R_a$ -Wert von 1 nm zu verbessern, die Oberfläche nochmals nachgearbeitet werden.

Die Beschichtung eines Körpers aus Glas, Glaskeramik oder einem anderen nichtmetallischen kristallinen Material, insbesondere einer Glaskeramik-Kochplatte, mit einer Schutzschicht, insbesondere mit einer erfindungsgemäßen Schutzschicht, gelingt erfindungsgemäß mit einer Beschichtungsanlage und einer mit ihr über eine Eingangsschleuse (2.2) und Substratübergabestation (2.1) direkt verbundenen Herstellungsanlage (1), in der das zu beschichtende Substrat (8) unmittelbar vorher hergestellt wurde. Die Beschichtungsanlage umfasst mindestens eine Beschichtungskammer (4.n), die eine Vakuumkammer ist, wobei diese Targets mit den Schichtausgangsmaterialien, Anregungsquellen zur Erzeugung von Schichtausgangsmaterialien in atomaren Abmessungen, mindestens ein Prozessgas-Einlassventil (15) zur Zufuhr von Prozessgasen in die Vakuumkammer sowie Shutter (7) als verschließbare Öffnungen zur Zu- und Abfuhr des zu beschichtenden Substrates (8) enthält.

20

Die Anregungsquelle kann eine Magnetronsputterquelle (13) oder eine bzw. mehrere Elektronenstrahlverdampfungsquelle/n sein. Mit diesen Anregungsquellen sind hohe Beschichtungsraten für großflächige Beschichtungen möglich. Insbesondere mit Doppel-Magnetrons (MF-Magnetron) kann die Beschichtung mit hoher Präzision und Stabilität ausgeführt werden.

25

In einer vorteilhaften Ausführung weist die Beschichtungsanlage eine Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) auf, wobei diese eine Vakuumkammer ist und mindestens eine Reinigungs-/Aktivierungs-Ionenstrahlquelle (11) zur Reinigung und/oder Aktivierung des Substrates (8) aufweist, zwischen

30

der Eingangsschleuse (2.2) und der Beschichtungskammer (4.1) angeordnet ist und über Shutter (7) mit diesen verbunden ist.

Zur Herstellung von Schutzschichten mit mehreren  
5 Funktionsschichten aus unterschiedlichen Schichtausgangsmaterialien ist es möglich, entweder mehrere Targets A (14) in nur einer Beschichtungskammer (4.1) anzuordnen oder entsprechend weitere Beschichtungskammern (4.n) anzuordnen.

10

Zur Herstellung der Zwischenschichten ist es möglich, entweder ein weiteres Target B (12) mit dem Schichtausgangsmaterial der Zwischenschicht in der Beschichtungskammer (4.1) anzuordnen oder eine weitere  
15 Beschichtungskammer (4.2) mit dem Target B (12) anzuordnen.

Weitere Anordnungen und Kombinationen von Beschichtungskammern (4.n) und Targets sind je nach Schichtaufbau und Verfahrensablauf denkbar und möglich.

20

Zur weiteren Optimierung von Metalloxidschichten, ist es vorteilhaft, diese in einer Sauerstoffatmosphäre nachzubehandeln. Dazu weist die Beschichtungsanlage eine Nachbehandlungskammer (5) auf, wobei diese ebenfalls eine  
25 Vakuumkammer ist und mindestens ein Sauerstoff-Zufuhrventil (16) sowie Heizelemente (9) enthält und über Shutter (7) mit der Beschichtungskammer (4.1) bzw. einer weiteren Beschichtungskammer (4.n) verbunden ist.

30 Vorzugsweise enthalten die Beschichtungskammern (4.1, 4.n) und die Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) Heizelemente (9) zur Aufheizung des Substrates (8) und Realisierung eines

optimalen Heizkonzeptes während der Beschichtung des Substrats (8).

Nach der Beschichtung des Substrates (8) und gegebenenfalls  
5 Nachbehandlung der Schicht, wird dieses über eine  
Ausgangsschleuse (6.1) und Substratausgabeeinheit (6.2) aus  
der Beschichtungsanlage geführt. Die Ausgangsschleuse (6.1)  
ist über einen Shutter (7) mit der letzten Vakuumkammer in  
der Bearbeitungskette verbunden.

10

Die Erfindung soll im weiteren an Hand eines  
Ausführungsbeispielles näher erläutert werden. Dazu zeigt

15 Figur 1: eine Magnetronsputteranlage

Mit einer in Figur 1 gezeigten Magnetronsputteranlage können  
Schutzschichten, insbesondere transparente, optisch  
ansprechende, struktur- und temperaturstabile

20 Kratzschutzschichten, beispielsweise aus Zirkonoxid in einer  
temperaturstabilen Kristallphase, insbesondere Yttrium-  
Zirkon-Oxid, großflächig und mit einem industriell gut  
handhabbaren Verfahren auf eine Glaskeramikkochplatte  
aufgebracht werden.

25

Substratübergabe:

Das Substrat (8), beispielsweise eine CERAN-Platte für  
Kochfelder mit einer Abmessung von 60 cm \* 60 cm, wird  
unmittelbar nach seiner Herstellung, im Anschluss an den  
30 letzten Heißschritt der Keramisierung, aus der  
Herstellungsanlage (1) in die Beschichtungsanlage überführt.  
Die Beschichtungsanlage ist eine vertikale Anlage, die eine  
randlose Beschichtung der Substrate (8) ermöglicht. Die

Substrate (8) werden einzeln in die Beschichtungsanlage überführt.

Nach der Überführung eines Substrates (8) in die Substratübergabestation (2.1) wird diese geschlossen und ein Druck von  $< 1$  mbar eingestellt. Anschließend wird das Substrat (8) über einen Shutter (7) in die Eingangsschleuse (2.2) überführt. Die Eingangsschleuse (2.2) wird evakuiert, so dass in dieser ein Druck von  $< 10^{-2}$  mbar eingestellt wird.

Generell erfolgt die weitere Übergabe des Substrates (8) von einer Prozesseinheit zur nächsten innerhalb der Sputteranlage über die Shutter (7).

Das Substrat wird anschließend in die Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) überführt.

#### Substratreinigung und -aktivierung:

Die Reinigungs-/und Aktivierungskammer (3) ist ebenfalls eine Vakuumkammer, in der sich Heizelemente (9) zur Aufheizung des Substrates (8) und Reinigungs-/Aktivierungs-Ionenstrahlquellen (11) befinden.

Eine Reinigung muss nicht notwendig erfolgen, da die Beschichtung unmittelbar an den letzten Heißschritt in der Herstellung anschließt. Gegebenenfalls kann die Reinigung des Substrates (8) in einem Schritt mit der Aktivierung der Oberfläche des Substrates (8) erfolgen.

Die Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) wird zunächst auf den Prozessdruck  $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert und das Substrat (8) wird auf eine Temperatur bis ca.  $700^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Da das Substrat (8) direkt nach dem letzten Heißschritt der

Keramisierung zur Beschichtung überführt wurde, ist die Aufheizung auf diese hohen Temperaturen mit einem weitaus geringeren Aufwand möglich, als bei den bekannten Verfahren.

- 5 In der Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) werden nun zur Reinigung und Aktivierung Argon-Ionen mit einer Energie von ca. 400 eV auf die Oberfläche des Substrates (8) geschossen. Das Substrat (8) bewegt sich dabei kontinuierlich vorwärts mit einer Geschwindigkeit von ca. 3 cm/min. Anschließend wird  
10 das Substrat (8) in die Beschichtungskammer (4.1) überführt.

#### Beschichtung:

- Die erste Beschichtungskammer (4.1) ist ebenfalls eine Vakuumkammer und dient der Beschichtung mit einem ersten  
15 Ausgangsmaterial für eine Funktionsschicht. Daran schließt sich eine weitere Beschichtungskammer (4.2) an. Diese dient der Unterbrechung der Beschichtung mit der Funktionsschicht, es erfolgt hier die Beschichtung mit der Zwischenschicht. Soll die Beschichtung noch weitere Schichten aus  
20 unterschiedlichen Ausgangsmaterialien umfassen oder soll die Beschichtung mehrerer Substrate (8) parallel verlaufen, können auch weitere Beschichtungskammern (4.n) folgen.

- In der ersten Beschichtungskammer (4.1) befindet sich ein  
25 Target A (14) mit dem Schichtausgangsmaterial für die Funktionsschicht und in der zweiten Beschichtungskammer (4.2) befindet sich ein Target B (12) mit dem Schichtausgangsmaterial für die Zwischenschicht. In dieser und in eventuell erforderlichen weiteren Beschichtungskammern  
30 (4.n) sind jeweils Heizelemente (9), Blenden (10), und Magnetronsputterquellen (13) angeordnet, wobei sich die Targets A und B (12,14) unmittelbar auf den Magnetronsputterquellen (13) befinden.



Mit den Heizelementen (9) wird das Substrat (8) auf der gewünschten Prozesstemperatur gehalten. Das Schichtausgangsmaterial des Targets A (14) für die

5 Funktionsschicht ist metallisches Zirkon-Yttrium. Dieses wird mit Hilfe der Magnetronsputterquellen (13) zerstäubt. Die Magnetronsputterquellen (13) sind MF-Magnetrons (Länge 1 m, 40 kHz, 20 kW), welche im Transition-Mode gefahren werden. Das Prozessgas-Einlassventil (15) ist in die

10 Magnetronsputterquelle (13) integriert und besteht aus mehreren Ventilen, die über die Länge des MF-Magnetrons verteilt sind. Die Zuführung von Sauerstoff bewirkt, dass durch eine spezielle, dem Fachmann bekannte Regelung, die Magnetronsputterquelle (13) im sog. „Transition-Mode“

15 arbeitet. Dabei wird über die Prozessgas-Einlassventile (15) Sauerstoff zugeführt, so dass sich ein Yttrium-Zirkon-Oxid-Film auf dem Substrat (8) bildet. Die Blenden (10) definieren dabei ein Beschichtungsfenster über die gesamte Länge des Substrates (8) mit einer Breite von 40 cm.

20

Das Substrat (8) wird nun durch geeignete Bewegungen über dem Beschichtungsfenster homogen mit einer Schichtdicke von 150 nm beschichtet. Dann erfolgt die Überführung in die zweite Beschichtungskammer (4.2), in der eine Zwischenschicht aus

25 Siliziumoxid mit einer Schichtdicke von 5 nm zur Unterbrechung der bisher aufgewachsenen Funktionsschicht aufgebracht wird. Zum Aufbringen dieser Schicht wird als Magnetronsputterquelle (13) ein gepulstest DC-Magnetron (Pulsfrequenz 100 kHz, Leistung 10 kW) mit einem Silizium

30 Target B (12) verwendet. Durch geeignete Sauerstoffzugabe über ein Prozessgas-Einlassventile (15) wird der Siliziumoxidfilm gebildet. Das Prozessgas-Einlassventil (15) ist ebenfalls mit der Magnetronsputterquelle (13) gekoppelt.

Das Substrat (8) wird wieder in die erste Beschichtungskammer (4.1) überführt und der Beschichtungsvorgang mit Yttrium-Zirkonoxid wird fortgesetzt. Diese Vorgänge werden sooft  
5 wiederholt, bis die Schutzschicht eine Dicke von  $2,01 \mu\text{m}$  (13 Teilschichten Yttrium-Zirkonoxid à 150 nm und 12 Zwischenschichten Siliziumoxid à 5 nm = 2010 nm) hat. Nach der Beschichtung wird das Substrat (8) in die Nachbehandlungskammer (5) überführt.

10

#### Nachbehandlung:

Die Nachbehandlungskammer (5) ist eine Vakuumkammer mit Heizelementen (9) und einem Sauerstoff-Zufuhrventil (16).

15

Das Substrat (8) wird auf Temperaturen  $> 400^\circ\text{C}$  erhitzt und in der Kammer wird ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck von  $> 10^{-2}$  mbar eingestellt, um eine vollständige Oxidation der Schicht zu gewährleisten.

20

Prinzipiell ist es auch möglich, diese Nachbehandlung außerhalb der Beschichtungsanlage durchzuführen. Nach der Nachbehandlung wird das Substrat (8) in die Ausgangsschleuse (6.1) übergeben, welche dann auf Atmosphärendruck belüftet  
25 wird. Über die Substratabgabestation (6.2) verlässt das fertig beschichtete Substrat (8) die Beschichtungsanlage.

30

Die so beschichtete Kochfläche aus CERAN hat eine wesentlich erhöhte Kratzfestigkeit gegenüber einer unbeschichteten Kochfläche. Die Beschichtung ist widerstandsfähig gegenüber mechanischer Belastung, strukturstabil bei Temperaturbelastungen bis  $800^\circ\text{C}$  und hat ein ansprechendes optisches Design.

## 5 Patentansprüche

1. Schutzschicht für einen Körper, die mindestens eine Hartstoffschicht aus einem Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine, Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid umfassende Hartstoffschicht eine Funktionsschicht ist, die durch mindestens eine, von der Funktionsschicht verschiedene Zwischenschicht aus einem Metalloxid und/oder Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid unterbrochen wird und die Zwischenschicht eine im Verhältnis zur Funktionsschicht sehr dünne Schicht ist, wobei die Zwischenschicht die Morphologie der Funktionsschicht unterbricht.
2. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu mehr als 80 % kristallin ist.
3. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Funktionsschicht im Bereich von 100 bis 20000 nm, bevorzugt zwischen 500 bis 10000 nm und besonders bevorzugt zwischen 1500 bis 5000 nm liegt.

4. Schutzschicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Zwischenschicht  $\leq 10$  nm, bevorzugt 1 bis 5 nm ist.

5

5. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht durch Zwischenschichten in Abständen von 30 bis 500 nm, bevorzugt in Abständen von 50 bis 250 nm unterbrochen wird.

10

6. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht durch Zwischenschichten in gleichmäßigen Abständen unterbrochen wird.

15

7. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Zwischenschichten unterbrochene Funktionsschicht Kolumnen aufweist, die im Mittel eine laterale Ausdehnung von kleiner  $1\mu\text{m}$  und bevorzugt von kleiner 200 nm besitzen.

20

8. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Rauigkeit der Oberfläche einen  $R_a$ -Wert  $< 50$  nm, bevorzugt einen  $R_a$ -Wert  $< 30$  nm und besonders bevorzugt einen  $R_a$ -Wert  $< 20$  nm aufweist.

25

9. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht Siliziumnitrid umfasst.

30

10. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht ein Metalloxid

umfasst.

11. Schutzschicht nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Funktionsschicht Zirkonoxid in einer  
5 temperaturstabilen Kristallphase oder Zirkonoxid mit  
einer zusätzlichen Komponente Hafniumoxid in einer  
temperaturstabilen Kristallphase umfasst.
12. Schutzschicht nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
10 dass dem Zirkonoxid zur Stabilisierung der  
temperaturstabilen Kristallphase ein Oxid aus der Gruppe  
Yttriumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Tantaloxid,  
Nioboxid, Scandiumoxid, Titanoxid oder aus der Gruppe der  
Lanthanoid-Oxide, wie z.B. Lanthanoxid oder Ceriumoxid zu  
15 gemischt ist.
13. Schutzschicht nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zirkonoxid umfassende Hartstoffschicht als  
stabilisierende Komponente 0,5 bis 50 mol%  $Y_2O_3$ ,  
20 vorzugsweise 1 bis 10 mol%  $Y_2O_3$  und besonders bevorzugt  
1,0 bis 7,5 mol%  $Y_2O_3$  enthält.
14. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht Zirkonnitrid  
25 umfasst.
15. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht Siliziumoxid  
umfasst.  
30
16. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht Titan-Aluminium-  
Oxid umfasst.

17. Schutzschicht nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Brechzahl  $n$  der Zwischenschicht über das  
Verhältnis von Aluminium zu Titan in einem Bereich von  
5  $1,55 \leq n \leq 2,50$  eingestellt werden kann.
18. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 2 bis 18, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht zu mindestens  
50 %, vorzugsweise zu mehr als 80 % amorph ist.
- 10 19. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch  
gekennzeichnet, dass diese eine weitere Hartstoffschicht,  
insbesondere transparente Hartstoffschicht aufweist.
- 15 20. Schutzschicht nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,  
dass die weitere Hartstoffschicht zu mindestens 50% aus  
Siliziumoxid besteht.
- 20 21. Schutzschicht für einen Körper, die mindestens eine  
Hartstoffschicht aus einem Metalloxid und/oder  
Metallnitrid und/oder Metallcarbid und/oder  
Metalloxonitrid und/oder Metallcarbonitrid und/oder  
Metalloxocarbonitrid umfasst, dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest eine, ein Metalloxid und/oder Metallnitrid  
und/oder Metallcarbid und/oder Metalloxonitrid und/oder  
25 Metallcarbonitrid und/oder Metalloxocarbonitrid  
umfassende Hartstoffschicht eine Funktionsschicht ist,  
die in überwiegend kristallinen kolumnaren Strukturen  
aufwächst und die durch sehr dünne Zwischenschichten,  
vorzugsweise mit einer Dicke geringer als 10 nm, in  
30 Abständen von 30 bis 500 nm unterbrochen wird, so dass  
die Funktionsschicht lateral eng zusammenhängende,  
senkrecht zur Körperoberfläche aufwachsende kristalline  
Säulen aufweist, die bei kolumnaren Wachstum nur noch

geringe Tendenzen zur Verbreiterung zeigen, vorzugsweise im Mittel eine laterale Ausdehnung von weniger als 1  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von weniger als 200 nm besitzen.

- 5     22. Schutzschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, gekennzeichnet durch deren Verwendung zur Beschichtung von Körpern aus Glas, Glaskeramik oder aus anderen, nichtmetallischen, kristallinen Materialien.
- 10    23. Kochfeld, gekennzeichnet durch eine Beschichtung mit einer Schutzschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22.
24. Garvorrichtung, gekennzeichnet durch eine Beschichtung mit einer Schutzschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis
- 15    22.
25. Verfahren zum Beschichten eines Körpers mit einer Schutzschicht, insbesondere mit einer Schutzschicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 22, mit den Schritten:
- 20    a)     Bereitstellen des Körpers und der Schichtstoffe in einem Vakuumsystem,
- b)     Beschichten des Körpers mittels eines reaktiven physikalischen Aufdampfprozesses, wobei Schichtstoffe in atomaren Abmessungen erzeugt werden und als
- 25    Funktionsschicht in kolumnaren Strukturen, im wesentlichen senkrecht zur Körperoberfläche auf dem Körper aufwachsen, dadurch gekennzeichnet, dass
- b1)    das Aufwachsen einer Funktionsschicht zumindest
- 30    einmal unterbrochen wird, indem eine sehr dünne Zwischenschicht abgeschieden wird, die unbeeinflusst von der bereits gewachsenen Funktionsschicht eine andere Morphologie aufweist, so dass die Tendenz der

Verbreiterung von kolumnaren Strukturen in der Funktionsschicht unterbrochen wird.

26. Verfahren zum Beschichten eines Körpers aus Glas,  
5 Glaskeramik oder einem anderen nichtmetallischen kristallinen Material, insbesondere zum Beschichten einer Glaskeramik-Kochplatte, mit einer Schutzschicht, insbesondere mit einer Schutzschicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 20, mit den Schritten:

10 a) Bereitstellen des Körpers und der Schichtstoffe in einem Vakuumsystem,

b) Beschichten des Körpers mittels eines reaktiven physikalischen Aufdampfprozesses, wobei Schichtstoffe in atomaren Abmessungen erzeugt werden und als  
15 Funktionsschicht in kolumnaren Strukturen, im wesentlichen senkrecht zur Körperoberfläche auf dem Körper aufwachsen, dadurch gekennzeichnet, dass

a1) der zu beschichtende Körper aus Glas, Glaskeramik  
20 oder einem anderen nichtmetallischen kristallinen Material unmittelbar nach seiner Herstellung in das Vakuumsystem zu seiner Beschichtung überführt wird und

b1) das Aufwachsen einer Funktionsschicht zumindest einmal unterbrochen wird, indem eine sehr dünne  
25 Zwischenschicht abgeschieden wird, die unbeeinflusst von der bereits gewachsenen Funktionsschicht eine andere Morphologie aufweist, so dass die Tendenz der Verbreiterung von kolumnaren Strukturen in der Funktionsschicht unterbrochen wird.

30

27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung des Körpers mit



ionenstrahlunterstütztem Elektronenstrahlverdampfen erfolgt.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 die Energie der Ionen des unterstützenden Ionenstrahls zwischen 1 und 2500 eV, bevorzugt 1 - 800 eV, und besonders bevorzugt zwischen 20 bis 450 eV liegt.
29. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass die Beschichtung des Körpers mit Magnetronspattern erfolgt.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29,  
insbesondere zum Beschichten eines Körpers mit einer  
15 Schutzschicht gemäß den Ansprüchen 10 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtstoffe in fester Form als metallische Komponenten oder als Metalloxide vorliegen.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 während des Aufwachsens der Funktionsschicht Sauerstoff in das Vakuumsystem eingespeist wird.
32. Verfahren nach Anspruch 30 oder 31, dadurch  
gekennzeichnet, dass mindestens ein zusätzliches Gas,  
25 vorzugsweise Stickstoff, zur Optimierung der Abtragsrate und Optimierung der Entstehung von atomarem Sauerstoff bei der Erzeugung der Schichtstoffe in das Vakuumsystem eingespeist wird.
- 30 33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung des Körpers eine Temperaturnachbehandlung, vorzugsweise in einer Sauerstoffatmosphäre umfasst.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturnachbehandlung bei Temperaturen bis 800°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 400°C bis 700°C erfolgt.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 25, 27 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Körpers vor seiner Beschichtung einer Reinigung unterzogen wird.

36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung in einer Vakuumkammer durch eine Plasmabehandlung mit Ionen erfolgt, deren Energie vorzugsweise im Bereich von 1 bis 2500 eV, bevorzugt von 50 bis 1600 eV, und besonders bevorzugt von 100 bis 500 eV liegt.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Körpers vor seiner Beschichtung aktiviert wird.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung in einer Vakuumkammer durch eine Plasmabehandlung mit Ionen erfolgt, deren Energie vorzugsweise im Bereich von 1 bis 2500 eV, bevorzugt von 50 bis 1600 eV, und besonders bevorzugt von 100 bis 500 eV liegt.

39. Verfahren nach Anspruch 36 und 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung und Aktivierung in einem Prozessschritt erfolgen.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass der zu beschichtende Körper zumindest vor dem Abscheiden der Schichtstoffe auf Prozesstemperaturen bis 800° C erwärmt wird, die bevorzugt zwischen 50° C und 550° C und besonders bevorzugt zwischen 100° C und 350° C liegen.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung das Polieren der Oberfläche der aufgetragenen Schicht in mindestens einem Polierschritt umfasst.
42. Anordnung zum Beschichten eines Körpers aus Glas, Glaskeramik oder einem anderen nichtmetallischen kristallinen Material, insbesondere zum Beschichten einer Glaskeramik-Kochplatte, mit einer Schutzschicht, insbesondere mit einer Schutzschicht gemäß den Ansprüchen 1 bis 17, umfassend eine Beschichtungsanlage, die mindestens eine Beschichtungskammer (4.n) aufweist, wobei die Beschichtungskammer (4.n) eine Vakuumkammer ist und Targets mit den Schichtausgangsmaterialien, Anregungsquellen zur Erzeugung von Schichtausgangsmaterialien in atomaren Abmessungen, mindestens ein Prozessgas-Einlassventil (15) zur Zufuhr von Prozessgasen in die Beschichtungskammer (4.n) sowie Shutter (7) zur Zu- und Abfuhr des zu beschichtenden Substrates (8) in die Beschichtungskammer (4.n) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsanlage über eine Substratübergabestation (2.1) und eine Eingangsschleuse (2.2) direkt mit der Herstellungsanlage (1) des zu beschichtenden Substrates (8) verbunden ist.

43. Anordnung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungsquellen Verdampfungsquellen sind.

5 44. Anordnung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungsquellen Magnetronsputterquellen (13), insbesondere mit gepulsten Magnetrons sind.

10 45. Anordnung nach Anspruch 42 oder 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungsquellen Doppel-Magnetrons sind.

15 46. Anordnung nach einem der Ansprüche 42 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsanlage eine Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) aufweist, wobei die Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) eine Vakuumkammer ist und mindestens eine Reinigungs-/Aktivierungs-Ionenstrahlquelle (11) zur Reinigung und/oder Aktivierung  
20 des Substrates (8) aufweist bzw. eine Vorrichtung enthält, mit der eine Glimmentladung gezündet werden kann, zwischen der Eingangsschleuse (2.2) und der Beschichtungskammer (4.1) angeordnet ist und über Shutter (7) mit diesen verbunden ist.

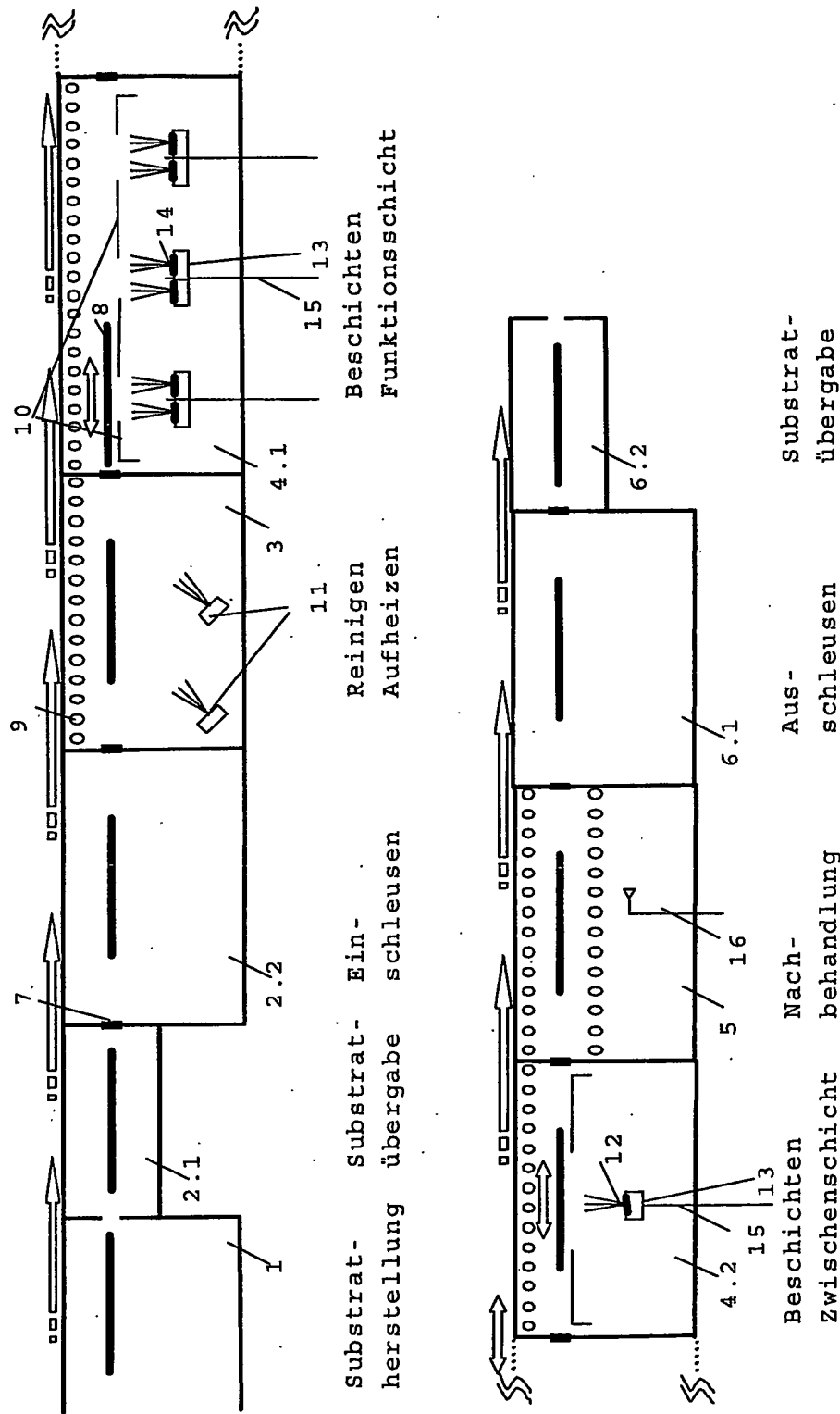
25

47. Anordnung nach einem der Ansprüche 42 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsanlage in Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  der Schichtausgangsmaterialien weitere Beschichtungskammern  
30 (4. $n$ ), mit  $n > 1$  aufweist.

48. Anordnung nach einem der Ansprüche 42 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsanlage eine

Nachbehandlungskammer (5) aufweist, wobei die  
Nachbehandlungskammer (5) eine Vakuumkammer ist und  
mindestens ein Sauerstoff-Zufuhrventil (16) sowie  
Heizelemente (9) enthält und über einen Shutter (7) mit  
5 der Beschichtungskammer (4.1) bzw. einer weiteren  
Beschichtungskammer (4.n) verbunden ist.

49. Anordnung nach einem der Ansprüche 42 bis 47, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Beschichtungskammer (4.n) und  
10 die Reinigungs-/Aktivierungskammer (3) Heizelemente (9)  
zur Einstellung der Beschichtungstemperatur aufweisen.



Figur 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/0221

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/34 H05B3/74 C04B41/45 C23C16/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C H05B C04B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 944 964 A (POND BRADLEY JAMES ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 2, line 9 - line 14 column 10, line 11 - line 26; claims 1,7,11,12	1-49
X	KLINGER R E: "EVOLUTION OF SURFACE ROUGHNESS AND SCATTER IN EVAPORATED ZIRCONIA/SILICA MULTILAYER COATINGS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 678, 1986, pages 41-50, XP002911055 ISSN: 0277-786X page 41, paragraph 1 page 41, paragraph 6	1-49

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 January 2004

Date of mailing of the international search report

02/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 0221

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 548 972 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30 June 1993 (1993-06-30) claims 1-8	1-14, 17-22
A	SELHOFER H ET AL: "Comparison of pure and mixed coating materials for AR coatings for use by reactive evaporation on glass and plastic lenses" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 351, no. 1-2, 30 August 1999 (1999-08-30), pages 180-183, XP004183089 ISSN: 0040-6090 abstract	16
A	DE 201 06 167 U (SCHOTT GLAS) 21 June 2001 (2001-06-21) cited in the application page 7, paragraph 1	22-24



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 00/0221

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5944964	A	31-08-1999	AU 6323498 A WO 9836104 A1 US 5930046 A	08-09-1998 20-08-1998 27-07-1999
EP 0548972	A	30-06-1993	DE 69219300 D1 DE 69219300 T2 EP 0548972 A1 JP 5254969 A SG 67913 A1 US 5938898 A US 5993617 A	28-05-1997 14-08-1997 30-06-1993 05-10-1993 19-10-1999 17-08-1999 30-11-1999
DE 20106167	U	21-06-2001	DE 20106167 U1	21-06-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Patentzeichen

PCT/EP 0221

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C17/34 H05B3/74 C04B41/45 C23C16/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C H05B C04B C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 944 964 A (POND BRADLEY JAMES ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 10, Zeile 11 - Zeile 26; Ansprüche 1,7,11,12	1-49
X	KLINGER R E: "EVOLUTION OF SURFACE ROUGHNESS AND SCATTER IN EVAPORATED ZIRCONIA/SILICA MULTILAYER COATINGS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 678, 1986, Seiten 41-50, XP002911055 ISSN: 0277-786X Seite 41, Absatz 1 Seite 41, Absatz 6	1-49



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Reedijk, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 548 972 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Ansprüche 1-8 ---	1-14, 17-22
A	SELHOFER H ET AL: "Comparison of pure and mixed coating materials for AR coatings for use by reactive evaporation on glass and plastic lenses" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 351, Nr. 1-2, 30. August 1999 (1999-08-30), Seiten 180-183, XP004183089 ISSN: 0040-6090 Zusammenfassung ---	16
A	DE 201 06 167 U (SCHOTT GLAS) 21. Juni 2001 (2001-06-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Absatz 1 -----	22-24

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Internationale Patentnummer

PCT/EP 01/0221

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5944964 A	31-08-1999	AU 6323498 A	08-09-1998
		WO 9836104 A1	20-08-1998
		US 5930046 A	27-07-1999
EP 0548972 A	30-06-1993	DE 69219300 D1	28-05-1997
		DE 69219300 T2	14-08-1997
		EP 0548972 A1	30-06-1993
		JP 5254969 A	05-10-1993
		SG 67913 A1	19-10-1999
		US 5938898 A	17-08-1999
		US 5993617 A	30-11-1999
DE 20106167 U	21-06-2001	DE 20106167 U1	21-06-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**